

**СИСТЕМА ОБОГАЩЕНИЯ / РАЗДЕЛЕНИЯ
ДЛЯ БЫСТРОГО ВНЕЛАБОРАТОРНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СЛЕДОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТИЛМЕРКАПТАНА И ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА
В ВОЗДУХЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОБИЛЬНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА
С ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

Андрей Сергеевич Кудрявцев

ИНГГ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3, младший научный сотрудник лаборатории спектрометрии, тел. (383)333-30-32, e-mail: kudryavcevas@ipgg.sbras.ru

Алексей Леонидович Макась

ИНГГ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3, кандидат технических наук, заведующий лабораторией спектрометрии, тел. (383)333-30-32, e-mail: makasal@ipgg.sbras.ru

Сергей Павлович Подъячев

ИНГГ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3, кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории спектрометрии, тел. (383)333-30-32, e-mail: podyachevsp@ipgg.sbras.ru

Михаил Львович Трошков

ИНГГ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3, научный сотрудник лаборатории спектрометрии, тел. (383)333-30-32, e-mail: troshkovml@ipgg.sbras.ru

Разработан метод для быстрого одновременного определения метилмеркаптана и диметилсульфида в воздухе. Метод включает улавливание аналита на концентратор с силикагелем с последующей прямой флэш термодесорбцией, быстрое хроматографическое разделение и детектирование масс-спектрометром с химической ионизацией при атмосферном давлении. При пробоотборе воздуха пары воды из пробы удаляются с помощью мембраны Nafion. Время одиночного цикла анализа составляет 3 минуты. Порог обнаружения при объеме пробы 0,6 л – 1 ppb для метилмеркаптана и 0,2 ppb для диметилсульфида.

Ключевые слова: внелабораторный анализ, мобильный масс-спектрометр, метилмеркаптан, диметилсульфид, химическая ионизация при атмосферном давлении.

**ENRICHMENT / SEPARATION SYSTEM FOR FAST ON-SITE DETERMINATION
OF METHYL MERCAPTAN AND DIMETHYL SULPHIDE IN AIR BY MOBILE MASS
SPECTROMETER WITH ATMOSPHERIC PRESSURE CHEMICAL IONIZATION**

Andrey S. Kudryavtsev

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk,
3, Akademika Koptyuga Prosp., junior scientist, Laboratory of spectrometry, tel. (383)333-30-32,
e-mail: kudryavcevas@ipgg.sbras.ru

Alexey L. Makas

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, 3, Akademika Koptyuga Prosp., PhD, the Head of Laboratory of spectrometry, tel. (383)333-30-32, e-mail: makasal@ipgg.sbras.ru

Sergey P. Podyachev

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, 3, Akademika Koptyuga Prosp., PhD, junior scientist, Laboratory of spectrometry, tel. (383)333-30-32, e-mail: podyachevsp@ipgg.sbras.ru

Mikhail L. Troshkov

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, 3, Akademika Koptyuga Prosp., scientist, Laboratory of spectrometry, tel. (383)333-30-32, e-mail: troshkovml@ipgg.sbras.ru

A method for fast simultaneous on-site determination of methyl mercaptan and dimethyl sulfide in air was developed. The target compounds were actively collected on silica gel, followed by direct flash thermal desorption, fast separation on a short chromatographic column and detection by means of mass spectrometer with atmospheric pressure chemical ionization. During the sampling of ambient air, water vapour was removed with a Nafion selective membrane. The measurement cycle is about 3 min. Detection limits in a 0.6 L sample are 1 ppb for methyl mercaptan and 0.2 ppb for dimethyl sulfide.

Key words: on-site analysis, mobile mass-spectrometer, methyl mercaptane, dimethyl sulphide, atmospheric pressure chemical ionization.

Восстановленные соединения серы (ВСС) оказывают сильное влияние на глобальную химию атмосферы, играют важную роль в образовании атмосферных аэрозолей, и, в конечном счете, в процессах изменения климата. В связи с этим активно изучается распространение в природной среде диметилсульфида (Me_2S). Установлено, что он вырабатывается морским фитопланктоном и водорослями и является одним из основных каналов цикла серы [1]. Эмиссия метилмеркаптана (MeSH) из океана менее изучена, однако Kettle J.A. с соавторами [2], проведя массивные измерения, установил, что его поток из океана в атмосферу на разных территориях составляет долю от 0,1 до 1 от потока Me_2S . Из чего предположено, что MeSH является вторым по значимости поставщиком из океана в атмосферу биогенной серы и в дальнейших исследованиях должен изучаться более тщательно.

Источники эмиссии ВСС могут быть как природными, так и антропогенными. Естественная концентрация их находится на уровне ниже ppb. Однако небольшое превышение этого уровня в воздухе населенных пунктов из-за выбросов предприятий переработки отходов и животноводческих комплексов может вызывать проблемы для местных жителей, поскольку эти вещества являются дурнопахнущими и характеризуются крайне низким порогом восприятия их запаха. MeSH и Me_2S также являются основными компонентами выбросов в атмосферу

целлюлозно-бумажного производства. Уровень концентраций ВСС регулируется в развитых странах. ПДК MeSH в атмосферном воздухе населенных мест в Российской Федерации, согласно Государственным гигиеническим нормативам, составляет 0,006 мг/м³ (около 3 ppb). Помимо упомянутых аспектов определение низких концентраций ВСС актуально при контроле примесей в природном газе и качества аромата многих напитков и пищевых продуктов, связанного с наличием Me₂S и MeSH.

Количественное определение низких концентраций ВСС в воздухе затрудняется из-за их высокой реакционной способности, адсорбционных и фотоокислительных свойств, осложняющих корректную пробоподготовку. Вследствие этого применение полевых методов “on-site” анализа становится необходимостью, а разработка соответствующих методов и аппаратуры являются актуальными.

Определение следовых концентраций ВСС в воздухе выполняется преимущественно с применением газовой хроматографии [3]. К.Тода с коллегами разработали устройство для автоматического определения концентрации ВСС в воздухе на основе газовой хроматографии с детектором с озон-индуцированной хемилюминесценцией, которое было апробировано в полевых условиях при размещении на судне и в автомобиле в районе озера Байкал, Восточная Сибирь [4]. Описанный метод и устройство позволяют выполнять в автоматическом режиме циклическое определение Me₂S и MeSH с периодичностью 15 минут и линейным откликом в диапазоне 1 – 25 ppb. Однако в ходе его апробации выявлено влияние сероводорода на точность измерения метилмеркаптана, что требует предварительного удаления этого вещества из пробы.

Применение масс-спектрометрического детектирования при определении примесей в воздухе повышает достоверность и специфичность аналитического метода, особенно в случае сложной матрицы, а также, позволяет расширять перечень контролируемых веществ.

Целью данной работы явилась разработка метода одновременного определения Me₂S и MeSH в воздухе на уровне 1ppb на базе мобильного масс-спектрометра с химической ионизацией при атмосферном давлении ХИАД, разработанного нами ранее [5].

В ходе предварительных масс-спектрометрических исследований было установлено, что: 1) эффективность ионизации MeSH в воздухе сильно зависит от влажности газа-носителя; 2) исследуемые аналиты при ионизации методом ХИАД в результате процессов фрагментации и катионизации образуют подобные по массе ионы, что при одновременном их определении приводит к ошибкам в определении концентрации.

Для устранения эффектов взаимного влияния и для обеспечения оптимальных условий для ионизации была применена стадия предварительного хроматографического разделения с короткой кварцевой капиллярной колонкой (PoraplotQ, 2 м x 0,32 мм) и осушенным воздухом в качестве газа-носителя. Для обеспечения необходимого порога обнаружения

была использована предварительно разработанная система обогащения с прямой флэш термодесорбцией[6]. Основной особенностью данной системы является то, что вследствие быстрого баллистического нагрева концентратора происходит десорбция и полный перенос летучих компонент пробы в хроматографическую колонку за время порядка 1 секунды, что устраняет необходимость дополнительной фокусировки. В качестве сорбента был выбран силикагель. Большое количество воды, неизбежно уловленное сорбентом из воздуха вместе с аналитами, негативно влияет на характеристики анализа: при быстрой десорбции воды перегружается хроматографическая колонка. Для устранения этого применялось предварительное удаление большей части паров воды из пробы с помощью модуля осушки на основе мембраны Nafion (PermaPure).

Схема предложенного метода, включающего предварительную осушку пробы, систему обогащения/разделения и масс-спектрометрическое детектирование, приведена на рис. 1.

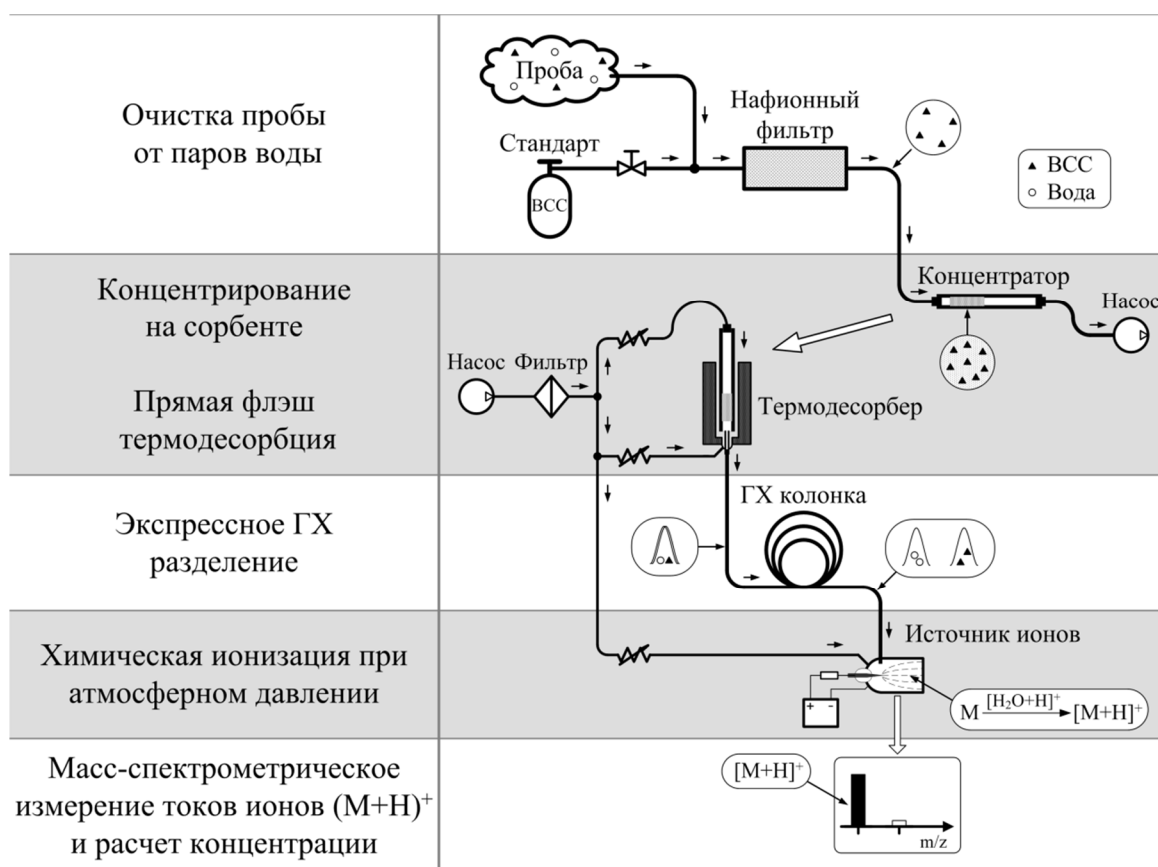


Рис. 1. Схема определения метилмеркаптана и диметилсульфида

Вход ГХ колонки, подсоединенный к устройству ввода, находится при атмосферном давлении, ее выход герметично присоединен к области разряда источника ионов, и поток через нее обеспечивается разрежением этой области. В область разряда источника ионов через дроссель подается

дополнительный поток газа-носителя. Газовое сопротивление этого дросселя регулирует разрежение и определяет поток через колонку.

Для определения оптимального объема пробы был экспериментально исследован просок более летучего MeSH при отборе воздушной пробы через концентратор, содержащий 10 мг сорбента. При объеме пробы 600 см³ при температуре окружающего воздуха 20°C теряется не более 1,5% аналита. При входном потоке 20 см³/мин и ширине хроматографического пика MeSH - 5с коэффициент обогащения составляет 360. Насыщение концентратора достигается при объеме пробы около 2 л, при этом коэффициент обогащения составляет 700. Типичное время удерживания при температуре колонки 40°C составляло 25 с для MeSH и 120 с для Me₂S. С помощью аттестованных источников микропотока отклик был прокалиброван в диапазонах для Me₂S 0,1 ÷ 10,4 ppb и для MeSH 1,1 ÷ 112 ppb. Калибровочные кривые в диапазоне 1 – 12 ppb приведены на рис. 2. Линейность отклика наблюдалась во всем исследуемом диапазоне концентраций. Поскольку используется изотермический режим разделения, к моменту завершения хроматографического цикла ГХ система и концентратор с новой пробой готовы для следующего анализа. Время цикла анализа составило 3 минуты. Пример периодического анализа смеси Me₂S и MeSH в воздухе приведен на рис. 3.

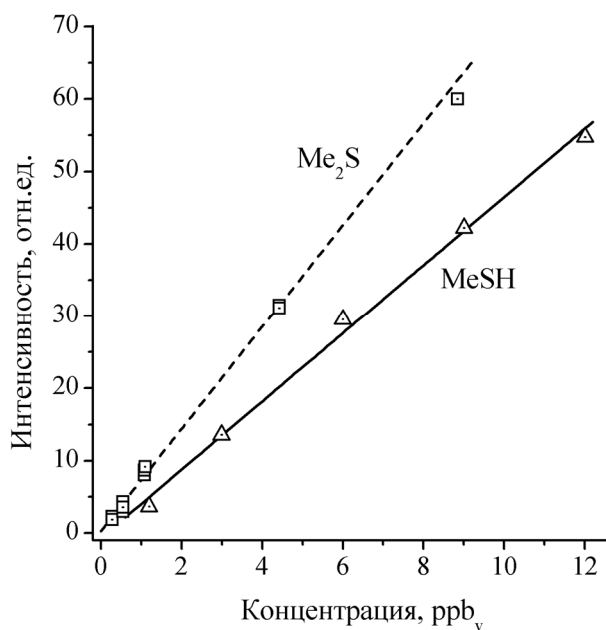


Рис. 2. Калибровочные кривые при определении метилмеркаптана и диметилсульфида в воздухе

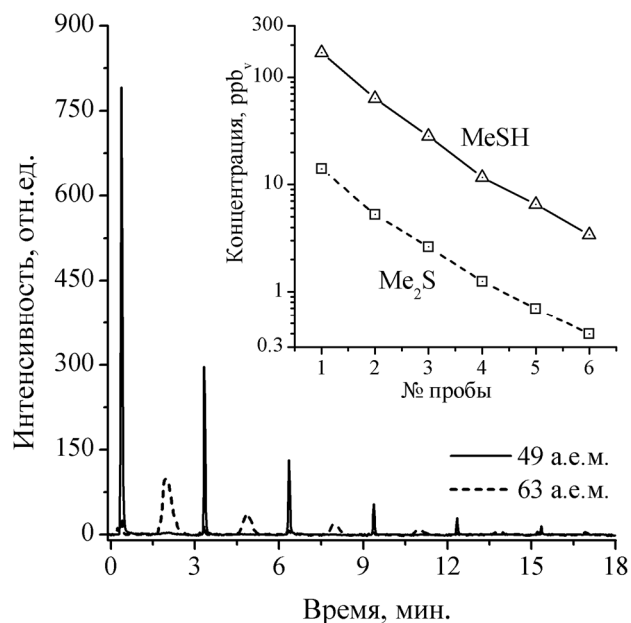


Рис. 3. Пример периодического анализа модельной смеси метилмеркаптана и диметилсульфида в воздухе с временем цикла 3 минуты. Масс-хроматограмма по ионам-аддуктам [M+H]⁺ и результаты определения концентрации

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. T.S. Bates, B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, R. E. J. Stoiber Sulfuremissionstotheatmosphere from natural sources // J. Atmos. Chem. – 1992. – 14. – p. 315–337.
2. A.J. Kettle, T.S. Rhee, M. von Hobe, A. Poulton, J. Aiken, M.O. Andreae Assessing the flux of different volatile sulfur gases from the oceanto the atmosphere // Journal of Geophysical Research : Atmospheres. - 2001. – 106. - p. 12193-12209.
3. S.K. Pandey, K.H. Kim A review of methods for the determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air // Environ. Sci. Technol. – 2009. – 43. – p.3020-3029.
4. K. Toda, T. Obata, V.A. Obolkin, V.L. Potemkin, K. Hirota, M. Takeuchi, S. Arita , T.V. Khodzher, M.A. Grachev, Atmospheric methanethiol emitted from a pulp and paper plant on the shore of Lake Baikal // Atmospheric Environment. – 2010. - 44. p. 2427-2433.
5. A.L. Makas, M.L. Troshkov, A.S. Kudryavtsev, V.M. Lunin, Miniaturized mass-selective detector with atmospheric pressure chemical ionization // Journal of Chromatography B. - 2004. – 800. – p.63-67.
6. A.L. Makas, M.L. Troshkov, Field gas chromatography – mass spectrometry for fast analysis // Journal of Chromatography B. –2004. – 800. - p.55-61.

© А. С. Кудрявцев, А. Л. Макась, С. П. Подъячев, М. Л. Трошков, 2014